

29. 9. 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 18 NOV 2004

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年10月 1日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-343404
[ST. 10/C]: [JP 2003-343404]

出 願 人
Applicant(s): 呉羽化学工業株式会社

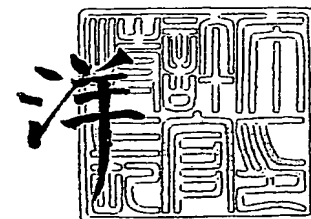
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年11月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願
【整理番号】 P06035
【提出日】 平成15年10月 1日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B32B 27/06
B29C 49/22
C08L 67/04

【発明者】
【住所又は居所】 福島県いわき市錦町落合 1 6 番地 呉羽化学工業株式会社内
【氏名】 山根 和行

【発明者】
【住所又は居所】 福島県いわき市錦町落合 1 6 番地 呉羽化学工業株式会社内
【氏名】 加藤 良

【発明者】
【住所又は居所】 茨城県新治郡玉里村大字上玉里 1 8 - 1 3 呉羽化学工業株式会社内
【氏名】 飛田 寿徳

【特許出願人】
【識別番号】 000001100
【氏名又は名称】 呉羽化学工業株式会社

【代理人】
【識別番号】 100077757
【弁理士】
【氏名又は名称】 猿渡 章雄

【選任した代理人】
【識別番号】 100078765
【弁理士】
【氏名又は名称】 波多野 久

【選任した代理人】
【識別番号】 100078802
【弁理士】
【氏名又は名称】 関口 俊三

【選任した代理人】
【識別番号】 100122253
【弁理士】
【氏名又は名称】 古川 潤一

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 070461
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

少なくとも一層のポリグリコール酸樹脂層を含む樹脂積層体を加熱成形ならびに冷却後、再加熱して不透明化するまでポリグリコール酸樹脂層を結晶化させ、その後再加熱して樹脂積層体を延伸することを特徴とする透明な多層延伸成形物の製造方法。

【請求項 2】

冷却後の樹脂積層体が透明である請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

樹脂積層体に占めるポリグリコール酸樹脂層の割合が 1 0 重量 % 以下である請求項 1 または 2 記載の製造方法。

【請求項 4】

ポリグリコール酸樹脂層がガスバリアー性を有する程度に高いグリコール酸重合割合を有するポリグリコール酸樹脂からなる請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 5】

ポリグリコール酸樹脂層がグリコール酸単独重合体からなる請求項 4 に記載の製造方法。

【請求項 6】

延伸直前の樹脂積層体のヘイズが 4 0 % 以上である請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 7】

樹脂積層体がポリグリコール酸樹脂層に加えて芳香族ポリエステル樹脂層を有する請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 8】

樹脂積層体がポリグリコール酸樹脂層に加えて他の生分解性樹脂層を有する請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 9】

請求項 1 ～ 8 のいずれかの製造方法により得られた多層延伸成形物。

【書類名】明細書

【発明の名称】多層延伸成形物の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、ガスバリアー性を有する包装材料ないし容器として適した透明な多層延伸成形物の製造方法に関する。得られる透明な多層延伸成形物は、食料品や医薬品などの包装材料ないし容器として有用である。

【背景技術】

【0002】

ポリエステル系重合体、特に一般に「PET樹脂」と呼ばれるポリ エチレンテレフタレート エチレングリコール縮合物はその透明性と硬さ、成形性の容易さなどからいわゆる「PETボトル」として飲料物の包装材料として広範に用いられている。

【0003】

用いられる用途は年々拡大されており、内容物によっては酸素や炭酸ガスの透過を極力減らしたい場合があり、PET樹脂のガスバリアー性向上が望まれている。

【0004】

PET樹脂のガスバリアー性向上の方法としてPETとポリグリコール酸樹脂の多層物が開示されている（特許文献1）が、その実施例によればこれら樹脂の2層を210℃で張り合わせており、十分な接着性が得られないため剥離が起きやすく、外観不良や性能の維持が困難である等の不都合が予測される。

【0005】

PETボトルではPETを射出成形後、PETが結晶化しないうちに延伸ブローするいわゆる「ホットパリソン方式」、あるいはPETを射出成形後、急冷して非晶とし（プリフォームと呼ぶ）、それをTg以上に再加熱して延伸ブローするいわゆる「コールドパリソン方式」によって成形されることが多い。

【0006】

最近、ポリグリコール酸樹脂をこのPET樹脂と多層化し、延伸ブローして多層ボトルを成形する試みが検討されている。ところが、ポリグリコール酸樹脂は結晶性が高いため、ホットパリソン方式でもコールドパリソン方式でも延伸ブロー前に結晶化して高密度化した結晶部と非晶部との間に密度差を生じて白化してしまう。このように結晶化したポリグリコール酸樹脂を無理やり延伸しようとするると破裂や破断を起したり、非晶部のみが延伸され、延伸斑が生じやすい。このような困難のため、ポリグリコール酸樹脂を含有する透明なガスバリアー性ボトル等の多層延伸成形物を成形することは到底不可能と思われていた。

【特許文献1】Barbee、米国特許第4424242号明細書

【非特許文献1】「ポリエチレンテレフタレート of 結晶延伸」繊維学会誌第21巻第103（1965）第528～535頁。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、ポリグリコール酸樹脂層を含むガスバリアー性の包装材料ないし容器として適した透明な多層延伸成形物の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は少なくとも一層のポリグリコール酸樹脂層を含む樹脂積層体を加熱成形ならびに冷却後、再加熱して不透明化するまでポリグリコール酸樹脂層を結晶化させ、その後再加熱して樹脂積層体を延伸することを特徴とする透明な多層延伸成形物の製造方法を提供するものである。

【0009】

本発明者等が上述の目的で各種の研究を行い、本発明に到達した経緯について若干付言

する。

【0010】

本発明者等は、ポリグリコール酸樹脂としてグリコール酸を一成分とする共重合体を用いてPET等の他の熱可塑性樹脂と積層して得られた積層体は、 T_g 以上に加熱しても白化を伴う結晶化を緩和しつつ延伸が可能であることを見出し、これに基づき一つの多層延伸成形物を提案している（特願2003-012616号）。しかしながら、ポリグリコール酸樹脂を共重合体として用いるとその特徴とするガスバリアー性には不利な方向に働くので、共重合体とするとしてもグリコール酸含量はできるだけ高く、できればグリコール酸単独重合体を用いることがガスバリアー性包装材料ないし容器として適した多層延伸成形物を得るためには好ましい。

【0011】

これに対し、本発明者等は更に研究した結果、ポリグリコール酸含量が極めて高くガスバリアー性の高いポリグリコール酸樹脂を用いた場合において、従来とは異なりポリグリコール酸樹脂の結晶化を無理に抑制するのではなく、その一層を含む樹脂積層体をヘイズ値が40%以上という透視不可能な程度に白化する程のポリグリコール酸樹脂の結晶化を起させた後であっても、結晶化温度を超える温度に一樣に加熱結晶化させてから延伸すると、むしろ延伸が円滑に達成されて、ヘイズ値が10%以下という程度に透明化した多層延伸成形物が得られることを見出した。これは、その後の検討によれば、一般の熱可塑性樹脂の T_g 以上、結晶化温度以下での延伸とは異なり、他の熱可塑性樹脂では検討されることのあった、いわゆる結晶延伸（例えば非特許文献1）の現象が起っているものと考えられる。すなわち顕著な白化を伴うほどに結晶化したポリグリコール酸分子が結晶延伸により再配列して透明化したと考えられるが、このようにポリグリコール酸樹脂が、顕著な透明化を伴う結晶延伸適性を有することは今まで知られていなかったことであり、本発明者等にとっても極めて意外な発見であった。本発明はこのような知見に基づくものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

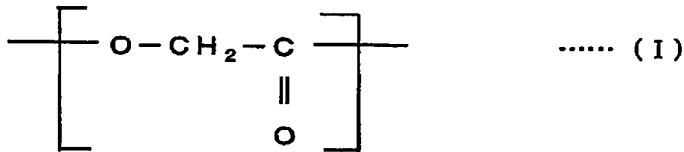
以下、本発明の多層延伸成形物の製造方法を、その好ましい態様について、順次説明する。

【0013】

（ポリグリコール酸樹脂）

本発明により製造される多層延伸成形物の主たる構成層はポリグリコール酸樹脂（以下、しばしば「PGA樹脂」と称する）よりなる。ここで、PGA樹脂としては、下記式（I）

【化1】



で表わされるグリコール酸単位を繰り返し単位として有する単独または共重合体を用いられる。上記グリコール酸単位は、グリコール酸、グリコール酸アルキルエステルまたはグリコール酸塩の重縮合によっても得られるが、より好ましくは、グリコール酸の2分子間環状エステルであるグリコリド（GL）の開環重合により与えられる。

【0014】

また本発明の多層延伸成形物においてポリグリコール酸樹脂層は、好ましくはガスバリアー性樹脂層として含まれる。特に他の熱可塑性樹脂との樹脂積層体において、10重量%以下の割合の層として含まれたときにおいても有効なガスバリアー性樹脂層として寄与することが好ましい。そのような優れたガスバリアー性樹脂を形成するためには、少なくとも80重量%以上、より好ましくは85重量%以上、特に好ましくは90重量%以上、最も好ましくは95重量%以上のポリグリコール酸（PGA）重合単位を含む共重合体

(PGAコポリマー)が用いられるが、最高のガスバリアー性を得るためには、単独重合体(PGAホモポリマー)が選択されるべきである。このような高いPGA重合割合を有するPGA樹脂は結果的に高い結晶性を有し、本発明のPGA樹脂の結晶延伸を必須の要素とする多層延伸成形物の製造方法に極めて好ましく用いられるものである。

【0015】

グリコール酸とともにPGAコポリマーを形成するために比較的少量割合で用いられるモノマーとしては、例えば、シュウ酸エチレン(即ち、1,4-ジオキサン-2,3-ジオン)、ラクチド類、ラクトン類(例えば、 β -プロピオラクトン、 β -ブチロラクトン、ピバロラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 β -メチル- δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等)、カーボネート類(例えばトリメチレンカーボネート等)、エーテル類(例えば1,3-ジオキサン等)、エーテルエステル類(例えばジオキサノン等)、アミド類(ϵ -カプロラクタム等)などの環状モノマー；乳酸、3-ヒドロキシプロパン酸、3-ヒドロキシブタン酸、4-ヒドロキシブタン酸、6-ヒドロキシカプロン酸などのヒドロキシカルボン酸またはそのアルキルエステル；エチレングリコール、1,4-ブタンジオール等の脂肪族ジオール類と、こはく酸、アジピン酸等の脂肪族ジカルボン酸類またはそのアルキルエステル類との実質的に等モルの混合物；またはこれらの2種以上を挙げることができる。なかでも、ラクチド(LA；Lラクチド(LLA)、DLラクチド(DLA)、DLラクチド(DLLA)などの光学異性体を含む)、トリメチレンカーボネート(TMC)およびカプロラクトン(CL)からなる群より選ばれるモノマーが好ましい。

【0016】

PGA樹脂は、ヘキサフルオロイソプロパノール溶媒を用いるGPC測定における重量平均分子量(ポリメチルメタクリレート換算)が5万~80万の範囲であることが好ましい。重量平均分子量が低過ぎると、強度が弱く、延伸時等にヒビあるいは割れが生じ易い。重量平均分子量が高過ぎると、多層成形時に樹脂層厚みが不均一になり、良好な延伸成形物が得られにくく溶融加工時のスクリュウの剪断力で発熱し、PGA樹脂をペレットに加工する時や、あるいは成形物に加工する時、樹脂着色が進み、また溶融不良による斑(成形物のフローマーク)などが発生し外観不良になる。重量平均分子量15万~30万程度がより好ましい。

【0017】

PGA樹脂は、本発明の結晶延伸を円滑に実施するための好ましい熱的特性として、 T_g (ガラス転移温度)が30~55℃、より好ましくは35~50℃； T_{c1} (昇温過程の結晶化温度)が60~135℃、より好ましくは65~120℃； T_{c2} (降温過程の結晶化温度)が140~200℃、より好ましくは145~195℃； T_m (融点)が150~230℃、より好ましくは180~225℃のものが好ましく用いられる。

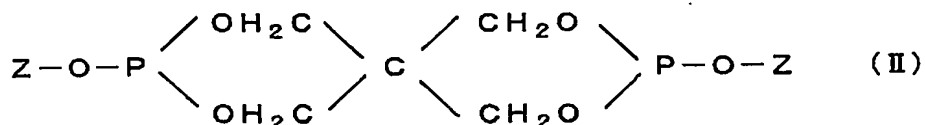
【0018】

ポリグリコール酸樹脂層には、上記PGA樹脂に加えて他の熱可塑性樹脂を配合することもできるが、その場合でもポリグリコール酸樹脂層を構成する樹脂の80重量%以上でできるだけ高い割合のPGA重合単位により構成されることが好ましい。より好ましくは、PGA樹脂を単独(但し、その熱安定剤等の配合剤を含み得る)によりポリグリコール酸樹脂層を構成して、その結晶延伸を効果的に進めることが好ましい。

【0019】

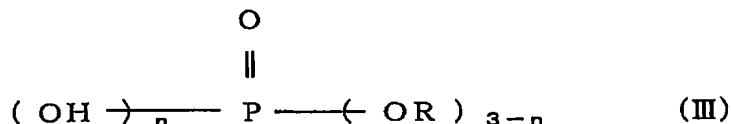
PGA樹脂には、その100重量部に対して、0.003~3重量部、好ましくは0.005~1重量部の熱安定剤を加えることができる。熱安定剤としては、従来からポリマー用の酸化防止剤として知られる化合物の中から選択使用することができるが、なかでも、重金属不活性化剤、下式(II)で表わされるペンタエリスリトール骨格構造を有するリン酸エステル、下式(III)で表わされる少なくとも1つの水酸基と少なくとも1つの長鎖アルキルエステル基とを持つリン化合物、炭酸金属塩などが好ましい。これらの化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【化2】



Z: アルキル基もしくはアリール基

【化3】



R: アルキル基

【0020】

(他の熱可塑性樹脂層)

本発明に従い、上記ポリグリコール酸樹脂層と積層して、他の熱可塑性樹脂層を設けることにより樹脂積層体が形成される。

【0021】

他の熱可塑性樹脂としては、押出ラミネーション、ドライラミネーションまたはウエットラミネーション; コーティング; PGA樹脂との共押出等によるPGA樹脂層との積層の可能な任意の熱可塑性樹脂が用いられる。

【0022】

より具体的には、好ましい他の熱可塑性樹脂の例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、アクリル酸あるいはメタクリル酸系樹脂、ナイロン系樹脂、ポリフェニレンスルフィドなどのスルフィド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂が用いられる。なかでも、ポリエステル系樹脂、特にジオール成分とジカルボン酸成分の少なくとも一方、好ましくはジカルボン酸、が芳香族である芳香族ポリエステル系樹脂が、用途に応じた所望の透明性、ガスバリア性をともに満足した多層成形体を与えるために好ましく用いられる。

【0023】

好ましい他の熱可塑性樹脂の別の例としては、PGA樹脂層とともに全体として生分解性の高い多層延伸成形物を与える他の生分解性樹脂、例えばポリ乳酸、コハク酸-グリコール縮合体、ポリカプロラクトン等の他の脂肪族ポリエステルである。

【0024】

(樹脂積層体)

多層延伸成形物、従って通常は、延伸に付される樹脂積層体中のポリグリコール酸樹脂層の構成割合は重量基準(厚さ基準とほぼ等しい)で1~10%の割合が好ましい。10重量%を超えると、樹脂積層体を延伸のために加熱するに際して結晶化が進み過ぎ、延伸のために多大な応力を必要とするとともに厚いポリグリコール酸樹脂層は結晶延伸によっても透明化が起りにくい傾向にあるからである。1重量%未満では、得られる多層延伸成形物のガスバリア性が乏しくなり、透明性ととともにガスバリア性の良好な多層延伸成形物を得るという本発明の目的が達成し難くなる。

【0025】

本発明法においては、上述したポリグリコール酸樹脂層と他の熱可塑性樹脂層の樹脂積層体を共溶融押出、あるいは押出ラミネート等の方法により形成した後、一旦冷却する。多層延伸成形物製品がボトルの場合は、いわゆるプリフォームとして金型等で冷却後取り出される。この状態ではPGA樹脂は非晶質で透明である。非晶なプリフォームは通常2~10mm程度の厚みを有しており、厚みが増すほどヘイズの値は高い傾向にあるが、厚さ3mmのヘイズは通常40%未満である。

【0026】

フィルムやシート製品の場合は樹脂積層体は押出し機から熔融加工して押出されたフィルムやシートとして得られる。通常はロール金型等で冷却され、グリコール酸系樹脂は非晶で透明なまま取り出される。非晶なフィルムやシートは通常 $30\mu\text{m}$ - 3mm 程度の厚みを有しており、厚みが増すほどヘイズの値は高い傾向にあるが、厚さ $200\mu\text{m}$ のヘイズは通常 10% 未満である。

【0027】

(樹脂積層体の延伸前加熱)

それぞれの形態の樹脂積層体において、冷却後のヘイズが上記の値を超えることは、冷却結晶化により大きな球晶等を形成している場合が多く、殆どの場合、延伸できない。その後に加熱して延伸できたとしても均一な延伸が困難である。

【0028】

本発明に従い、次いで上記のいずれにしても 40% 未満のヘイズ値を有する樹脂積層体を 40% 以上のヘイズ値を与える程度に PGA 樹脂の結晶化を伴う加熱を行い、その後延伸すると、透明な成形体を得られる。原因は定かではないが、加熱により、ヘイズを 40% 以上になるまで結晶化させることでグリコール酸系樹脂が均一な結晶状態を形成し、斑のない延伸が可能になるものと考えられる。

【0029】

加熱後のヘイズを 40% 未満に抑えようとする加熱条件に制限が生じ、均一な透明な成形物を得ることが困難な場合が多い。多層の場合は樹脂構成に大きな制限が与えられてしまう。

【0030】

延伸前におけるヘイズ値の増加は、5% 以上、さらには 10% 以上、特に 20% 以上であることが好ましい。

【0031】

延伸に先立つ結晶化のための加熱方法は、赤外線加熱、熱風加熱、電磁加熱、熱媒加熱等の方法が適宜採用される。加熱温度は、PGA 樹脂の T_{c1} (昇温過程結晶化温度) 以上、より好ましくは、 $T_{c1} + 1^\circ\text{C}$ 以上、更に好ましくは $T_{c1} + 5^\circ\text{C}$ 以上で、 T_m (融点) 未満が好ましい。より具体的には、 $90 \sim 200^\circ\text{C}$ 、特に $100 \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲が好ましく採用される。この加熱工程と引き続く延伸工程は、連続であっても、不連続であっても構わない。

【0032】

(延伸)

上記のようにして加熱結晶化によりヘイズが 40% 以上、特に PGA 単独重合体を用いる場合には 50% 以上、に増加した不透明な樹脂積層体は次いで、製品多層延伸成形物の形態に応じた各種の延伸を伴う成形法に付される。前述したように本発明の PGA 樹脂および他の熱可塑性樹脂層を含む多層延伸成形物は、フィルム、シート、その他の押出成形物、射出成形物、中空成形物などの各種形態を採り得る。フィルムとしては、延伸フィルムや熱収縮性フィルムが好ましい。シートは、真空成形や圧空成形などのシート成形法により、トレーやカップなどの容器に二次成形加工することができる。中空成形物としては、ブロー容器や延伸ブロー容器などがある。その他、インフレーション成形も用いられる。これら成形の過程で成形物は延伸される。延伸は、一軸、二軸 (同時又は逐次) であることを問わず、好ましい延伸の程度は、成形物の用途によって異なるが、面積倍率として 2 倍以上、特に 4 ~ 25 倍程度であることが、強度の増大、ガスバリアー性の向上、耐水性の向上等の観点で好ましい。

【0033】

延伸後においては、多層延伸成形物は、結晶延伸の効果として、その厚さによらずに、延伸前の 40% 以上から、10% 以下に低下したヘイズ値を与えられる。

【0034】

(後処理)

上記の延伸成形後必要に応じて熱固定などの後処理あるいは追加の樹脂層を設けるためのラミネート加工、コーティングなどの後工程を行うこともできる。熱固定のための処理温度は、40℃～210℃程度が好ましく、PGA樹脂の融点以下、より好ましくはPGA樹脂の融点マイナス10～70℃の範囲である。

【0035】

ラミネート加工には、ウェットラミネーション、ドライラミネーション、エクストルージョンラミネーション、ホットメルトラミネーション、ノンソルベントラミネーションなどが含まれる。

【0036】

(ガスバリアー性の多層延伸成形物)

本発明により得られたガスバリアー性で透明な多層延伸成形物は、例えばPETを代表とするボトル用途、ラップや食肉包装などの包装フィルムなどに好適に用いられる。さらに、多層延伸成形物の主たる樹脂層をPGA樹脂と同様の生分解性樹脂とすることで生分解性かつガスバリアー性の多層延伸成形物を提供できる。

【実施例】

【0037】

以下、実施例および比較例により本発明を更に具体的に説明する。

【0038】

以下の記載を含めて、本明細書中に記載の物性値は以下の方法による測定値に基づく。

【0039】

(1) ヘイズ(%) : 東京電色社製「HAZE METER TCH-III-DP」を用いて測定した。プリフォームは、縦に割り湾曲した凹面を入射光側に向けて測定した。ボトルは、胴部の平滑面を切り出し、内側面を入射光側に向けて測定した。

【0040】

(2) パリソン表面温度 : 非接触式温度計(株式会社キーエンス製「IT2-50」)により測定した。

【0041】

(3) 酸素透過度 : Mokon社製「OX-TRAN 2-20」で測定した。ボトルについては、その口部にアダプターを用い、温度23℃で、湿度はボトル内側が80%RH、ボトル外側が50%RHで測定した。また、フィルムについては、温度23℃、湿度80%RHで測定した。

【0042】

(実施例1、2)

2つのシリンダを有する射出成形機を用いてPET(イーストマンコダック社製「グレード9921」)とPGAホモポリマー(Tc1:90℃、Tm:221℃)のそれぞれを射出(溶融加工)し、冷却してPET/PGA/PET構成のU字パリソン(縦割り断面が「U」字形のボトルへの延伸ブロー成形用前駆体;総重量28g、胴部肉厚3.7mm)を成形した。前記構成の全体においてPGAホモポリマーの占める割合は8重量%であった。

【0043】

U字パリソンを延伸ブロー成型装置(SIDEL社製「SBO-1」)を用い、900BPH(1時間当たりボトル成形数900本)の速度で、表面温度がそれぞれ97℃(実施例1)または105℃(実施例2)になるまでIR(赤外線)加熱装置により再加熱し(昇温時間:20秒、保持時間:20秒)、その後直ちに5℃の金型内で圧縮空気により延伸ブロー成形し、透明な500ml容量のボトル(胴部肉厚0.4mm)を得た。射出し冷却後のU字パリソン胴部のヘイズ(%),再加熱後のU字パリソン胴部のヘイズ(%),ブロー成形後のボトルのヘイズ(%)を表1に示す。なお、再加熱後のU字パリソンのヘイズ(%)は、IR加熱装置から出た直後のU字パリソン(延伸ブロー成形用パリソンとは別の並列成形抜取品)を、液体窒素中で急冷して測定した。IR加熱装置から出た直後のU字パリソンの表面温度は、非接触式温度計で測定した。

【表 1】

	U字パリソン			ボトル	
	冷却後 ヘイズ(%)	再加熱後 表面温度(°C)	再加熱後 ヘイズ(%)	ヘイズ (%)	酸素透過度 (cc/ボトル/日/気圧)
実施例1	38	97	84	3	0.05
実施例2	38	105	83	0.5	0.05

【0044】

再加熱後のパリソンで80%超へと上昇したヘイズが、延伸ブロー成形後に3~0.5%へと急激に低下して透明でガスバリアー性の良好なボトルが得られていることが注目される。

【0045】

(実施例3)

実施例1と同様にして、射出し冷却後のU字パリソン（ヘイズは38%）を、50℃で24時間加熱し、結晶化させた。ヘイズは57%であった。このU字パリソンを室温から実施例1と同様に97℃まで再加熱後（昇温時間：20秒、保持時間：20秒）、ブロー成形してボトルを得た。その結果を表2に示す。

【表 2】

U字パリソン				ボトル	
冷却後 ヘイズ(%)	再加熱後 表面温度(°C)	50℃、24時間加熱後 ヘイズ(%)	再加熱後 ヘイズ(%)	ヘイズ (%)	酸素透過度 (cc/ボトル/日/気圧)
38	97	57	84	1	0.05

【0046】

(実施例4)

PGAホモポリマー（ $T_{c1}=90^{\circ}\text{C}$ 、 $T_m=221^{\circ}\text{C}$ ）の代りにPGA/PLA（重量比：95/5）コポリマー（ $T_{c1}=100^{\circ}\text{C}$ 、 $T_m=209^{\circ}\text{C}$ ）を用い、再加熱温度への昇温時間を35秒、保持時間を20秒とする以外は実施例1と同様にしてU字パリソンを成形し、再加熱後ブロー成形してボトルを得た。結果を表3に示す。

【表 3】

U字パリソン			ボトル	
冷却後 ヘイズ(%)	再加熱後 表面温度(°C)	再加熱後 ヘイズ(%)	ヘイズ (%)	酸素透過度 (cc/ボトル/日/気圧)
38	115	81	1	0.09

【0047】

(実施例5)

PGAホモポリマー（ $T_{c1}=90^{\circ}\text{C}$ 、 $T_m=221^{\circ}\text{C}$ ）の代りにPGAホモポリマー（ $T_{c1}=93^{\circ}\text{C}$ 、 $T_m=220^{\circ}\text{C}$ ）を用いる以外は実施例1と同様にしてU字パリソンを成形し、再加熱後ブロー成形してボトルを得た。結果を表4に示す。

【表 4】

U字バリツ			ボトル	
冷却後 ヘイズ(%)	再加熱後 表面温度(°C)	再加熱後 ヘイズ(%)	ヘイズ (%)	酸素透過度 (cc/ボトル/日/気圧)
38	95	84	1	0.05

【産業上の利用可能性】

【0048】

上述したように、本発明によれば、ポリグコール酸樹脂の結晶延伸を効果的に利用することにより、ポリグコール酸樹脂層を含むガスバリアー性の包装材料ないし容器として適した透明な多層延伸成形物が得られる。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】ポリグリコール酸樹脂層を含むガスバリアー性の包装材料ないし容器として適した透明な多層延伸成形物を製造する。

【解決手段】少なくとも一層のポリグリコール酸樹脂層を含む樹脂積層体を加熱成形ならびに冷却後、再加熱して不透明化するまでポリグリコール酸樹脂層を結晶化させ、その後再加熱して樹脂積層体を延伸することを特徴とする透明な多層延伸成形物の製造方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 4 3 4 0 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 1 1 0 0]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区日本橋堀留町 1 丁目 9 番 1 1 号

氏 名 呉羽化学工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.